

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-034434
(43)Date of publication of application : 16.03.1977

(51)Int.Cl. F24J 3/02

(21)Application number : 50-110606
(22)Date of filing : 11.09.1975

(71)Applicant : TOYO ALUM KK
(72)Inventor : KUWABARA MASAMICHI
SASAKI MITSUO
IWAO OSAMU
KAWAI MASAHICO
KUBOTA TADASHI
TANIGUCHI YOKICHI
FUKUCHI NOBORU
KIMURA TORU

(54) HEAT ACCUMULATING PLATE OF SUN AND ITS METHOD OF MANUFACTURING

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a selective absorbing surface made of aluminium or its alloys capable of effective absorption the emitting energy of sun and of converting it into heat energy and of lowering the radiating components of the converted energy thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和50年 9月11日

特許庁長官 斎藤 英 雄

1. 発 明 の 名 称 タイヨウネツシユネツシユ 太陽熱集熱板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発 明 者

ヤオノオオザミヤコンカ 住所 大阪府八尾市大字都塚280番地3号

トウヨウ 氏名 クワ マサ シ 桑 原 正 道 (ほか7名)

4. 特 許 出 願 人

オオサカヒバシグミナミキョウタロウマチ 住所 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1

トウヨウ 名称 東洋アルミニウム株式会社

5. 代 理 人

代表者 横 本 義 〒542 大阪府大阪市南区日本橋筋1丁目31番地

(3448) 弁理士 鎌 田 嘉 之

電話大阪 06 { 06 0020 - 0021 (代表)

06 0020 - 0021 (代表)

6. 添附書類の目録

(1) 明 細 書

(2) 図 面

(3) 願書副本

(4) 委任状

(5) 出願審査請求書

1 通

1 通

1 通

1 通

1 通

1 通 110606

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

太陽熱集熱板およびその製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1 アルミニウム或いはアルミニウム合金材料表面に交流陽極酸化皮膜を形成せしめた後さらにその上に金属および金属酸化物の黒色皮膜からなる吸収層を形成させてなる太陽熱集熱板。

2 アルミニウム或いはアルミニウム合金材料を無機酸又は有機酸を含む水溶液中で交流通電により陽極酸化処理して該材料表面に多孔性薄膜を形成し、次いで過マンガン酸イオンを含む金属の塩化物、臭化物、弗化物或いは硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩等の金属塩の酸性水溶液中に浸漬して前記多孔性薄膜上に黒色皮膜からなる吸収層を形成せしめることを特徴とする太陽熱集熱板の製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

①特開昭 52-34434

③公開日 昭52.(1977) 3.16

②特願昭 50-110606

②出願日 昭50.(1975) 9.11

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

7219 32

⑤2日本分類

67 61

⑤1 Int.Cl²

F24J 3/02

本発明は太陽熱集熱板およびその製造方法に係り、さらに詳しくは太陽放射エネルギーをよく吸収し、これを熱エネルギーに転換させ、かつ転換熱エネルギーの放射成分を少なくすることの出来る選択吸収面をアルミニウム又はアルミニウム合金を用いて作成せんとするものである。

この選択吸収面の製造法はアルミニウム又はアルミニウム合金材料を無機酸を含む水溶液中に浸漬し、交流通電により陽極酸化処理を施して該材料表面に赤外線での吸収が無視できる程小さく、吸着性に富む多孔性酸化薄膜を形成したのち過マンガン酸イオンを含む酸性水溶液中で、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、モリブデン、鉛等のいずれか1種又は2種以上の塩化物、臭化物、弗化物、或いは硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩又はアンモニウム塩を添加した浴に浸漬して該陽極酸化薄膜上に黒色皮膜からなる吸収層を形成せしめるものである。

従来から選択吸収面に関する研究は高性能、低価格、長寿命を目標として盛んに行われており、

基板としては主に銀、銅、鉄、アルミニウム等が使われている。

アルミニウムはすぐれた材料ではあるが表面処理的に選択吸収面にすることが困難であり、あまり使用されていない。

これまで選択吸収面を作る方法として知られているものとしては、

- 1) 研磨した銅板又はトタン板に黒ニッケルのメッキ
- 2) ニッケル、銀、白金板に酸化銅又は四三酸化コバルトのメッキ
- 3) アルミニウム板に酸化モリブデンを焼付
- 4) アルミニウム板を硝酸銅水溶液中で熱処理
- 5) 銅板に硫化銅又は黒クロムをコーティング
- 6) ビスマス或いは銅板に金又はロジウムの硫化樹脂酸塩(sulforesinate)を焼付
- 7) 干渉性多層膜層体を真空蒸着又はCVD法でコーティングなどがあるが何れも理想的選択吸収性にはほど遠く、又、比較的良好なものとは非常に高価格であるなど未だ実用的なもの

のは得られていない。

またアルミニウムを素材としてこれを黒化処理する方法は単に着色方法の一つとして、

- 1) 交流アルマイトを金属塩の水溶液中にて電解着色する方法
- 2) アルマイトに染料を吸着する方法
- 3) アルマイトのニッケル、コバルト或いは銅塩溶液中での電解着色
- 4) マンガン或いはケイ素を含む合金をアルマイト処理することで着色する電解発色
- 5) MBV法後硝酸コバルト浴に浸漬

などの種々の方法が知られているが何れも選択吸収面としての目的ではなく、また實際上これらの方法によるものでは選択吸収性を示すものは得られない。

本発明はこのように従来単に着色法としては故多く知られているが選択吸収性を示すものは得られていないアルミニウムを素材としてすぐれた選択吸収性を示す集熱板について鋭意研究の結果、本発明に至ったものである。

本発明を更に詳細に説明するに当り、太陽放射エネルギーのスペクトルについて説明すると、第1図は黒体放射エネルギーのスペクトルの曲線で図の縦軸はエネルギー強度、横軸は波長 μm である。

太陽放射エネルギーの特性は曲線Iに示すようになり、波長 $0.5\mu\text{m}$ 近傍に極大値があり、黒体温度は 5900°K となる。

この太陽放射エネルギーの約75%は波長 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ に集中している。曲線IIは黒体温度 500°K の特性を示す。使用時の集熱板の温度が 500°K になるとすると 500°K に対応する最大エネルギー強度を与える波長は約 $5.8\mu\text{m}$ であり、この波長での強度は太陽放射エネルギーの最大強度に比べて極めて小さい。従って波長 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ の太陽放射エネルギーを十分吸収して熱エネルギーに転換することが出来、しかも波長 $2.0\mu\text{m}$ より長波長の光を十分反射することによって転換した熱エネルギーの熱放射エネルギー成分を少なくすることができれば高熱熱量が得られることとなる。

る。

同図の曲線IIIは理想的選択吸収面のスペクトルの曲線で、上記の意味においてその立上りの波長はIとIIを分離したものである。

この場合図の縦軸は反射率%である。

本発明は上記せる如く波長 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ の太陽放射エネルギーを十分吸収してこれを熱エネルギーに転換させ、かつこの転換熱エネルギーの放射エネルギー成分を少なくすることのできる太陽熱集熱板をアルミニウム又はアルミニウム合金を素材として作成したものであって第2図は本発明の集熱板の拡大断面図である。

波長 $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ の太陽放射エネルギーは黒色皮膜即ち吸収層2によって十分吸収され、熱エネルギーに転換される。

転換された熱エネルギーは陽極酸化皮膜層3を経て、熱伝導度の高いアルミニウム板4に直ちに伝導される。

一方波長 $2\mu\text{m}$ より長波長の太陽放射エネルギーは吸収層2と厚さが薄くて赤外線透過率の高い

陽極酸化皮膜層3を透過してアルミニウム板4の表面で反射され、再び2および3を透過して拡散反射光となって空気中に戻る。

集熱板が約50°よてなつた時においてもその熱放射エネルギー成分はアルミニウム板4の極端に低い放射率によって減少される。

この結果、本発明の集熱板は高効率で太陽放射エネルギーを熱エネルギーに転換できる。

ベーマイト皮膜層1は吸収層2の自然条件下での熱的安定性を更に向上させえるが、その存在が集熱板の特殊な光学的特性に及ぼす影響は無視できる程度である。

このベーマイト層は本発明の集熱板において必須とするものではない。

次に、本発明の集熱板の製造法についてさらに詳しく説明すると、アルミニウム又はアルミニウム合金を素材とし、これをアルカリ熱水溶液に浸漬して洗滌、エッチングを行うことにより、その放射率を減少としたのち、公知の無機酸或いは有機酸水溶液に浸漬し、交流通電による陽極酸化を

施として素材表面に赤外線での吸収が無視できるほど小さく、極めて吸着性に富む多孔性酸化薄膜を生成させる。

次いで、バナジウム、クロモ、モリブデン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、マンガ、鉛などの塩化物、臭化物、弗化物や硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩或いはアンモニウム塩などの1種又は2種以上と過マンガン酸イオンを含んだ酸性着色水溶液中に前記多孔性酸化薄膜を表面に有する素材を電圧を印加することなく浸漬して添加金属塩の金属単体及びその酸化物とマンガン単体及びその酸化物からなる黒色薄膜を多孔性酸化薄膜の上層に生成せしめることによりアルミニウム集熱板の選択吸収面が得られるのである。

本発明においては交流電解酸化が要件であり、直流陽極酸化では酸化膜上への黒色皮膜の密着性が低いため好ましくない。また黒色皮膜の形成に当って浸漬のみで処理するのは電圧印加着色ではたとえ黒色皮膜は得られても選択吸収性を示さないためであり、これは陽極酸化皮膜に存在する無

数の微細孔が電解着色においては黒色皮膜を形成する金属或いは1及びその酸化物が微細孔の底にまで沈着するのに対し、浸漬のみによる化学的着色では微細孔の上部にそれらが析出しているためと推考される。

これが形成のため酸化剤として過マンガン酸イオンを必須とするのはマンガン或いは1及びマンガンの酸化物が選択吸収面の形成に大きく寄与しているためと考えられる。

アルミニウム素材は析出金属あるいは金属間化合物による欠陥の少ない陽極酸化皮膜を形成させるために高純度又は高品位のものを用いることが望ましいが選択吸収の性能を若干犠牲にすれば普通の純度のアルミニウム又はアルミニウム合金でも使用することは出来る。

また陽極酸化の前にアルカリ熱水浴で前処理することはアルミニウムの反射率をよくするなどの性能向上の点から好ましい。

このようにして得られるアルミニウム又はアルミニウム合金よりなる集熱板は、

- 1) 選択吸収面となるため太陽放射エネルギーを高効率で熱エネルギーに転換できる。
 - 2) 高純度アルミニウムを用いた場合は陽極酸化膜に残留する不純物やその着色時の反応生成物が皆無であり、従つてこれらによる光吸収と熱吸収が極めて少ないことなどから選択吸収性に極めてすぐれている。
 - 3) 吸着性に富む交流陽極酸化膜の微細孔に吸収体が沈着し、着色に用いた金属塩の密着性にすぐれている。
 - 4) 選択吸収面の作成が非常に簡便である。
 - 5) 吸収層形成に多種類の金属塩を任意に選択使用出来る。
 - 6) 陽極酸化皮膜により耐食性を有し、また吸収層の主成分が金属及び金属酸化物であり、更にその上に必要に応じてベーマイト層を有するなどアルミニウム板上に構成する3層は熱膨張係数の差が小さいため自然条件下での熱的安定性にすぐれている。
- などの数々の特徴およびすぐれた効果を有するも

なお直流陽極酸化の場合の結果も比較例として示した。

第 1 表

電 解 液	電 解 条 件				コバルトおよびマンガンの単体とそれらの酸化物よりなる沈着層(吸収体)の性状	
	電 流	浴 温 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時 間 (分)	色 調	密着性
15%硫酸	交 流 (本発明)	20	8.0	15	黒 色	良 好
		20	4.5	10	"	"
		20	11.5	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	黒 色	不 良
		20	4.5	10	着色せず	—
		20	1.5	10	黄褐色	良 好
10%リン酸	交 流 (本発明)	20	8.0	15	黒褐色	"
		20	4.5	10	"	"
		20	6.0	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	着色せず	—
		20	1.5	20	黄褐色	良 好
		20	8.0	10	"	"
7%硫酸 + 7%リン酸 の混液	交 流 (本発明)	20	4.5	10	黒褐色	良 好
		20	8.0	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	黄褐色	不 良
10% クエン酸	交 流 (本発明)	20	8.0	15	黒 色	良 好
		20	4.5	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	着色せず	—
		20	2.0	10	黄褐色	良 好

のである。

次に、本発明を更に具体的に説明するために実施例を示す。なおこの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

実施例 1

99.99%の高純度アルミニウム板をトリクロルエチレンで脱脂後、10%濃度の苛性ソーダ水溶液中で70℃で3分間の洗浄およびエッチングを行い水洗後、硝酸水溶液（濃硝酸：水＝1：1）中で中和およびスマット除去を行った。

このように表面を洗浄したアルミニウム板を用いて無機酸中で交流陽極酸化したのち、

硝酸コバルト 25g/l

過マンガン酸カリウム 10g/l

を含み硫酸でpH1.5に調整した75℃の着色浴に10分間浸漬した。

かくして得られた選択吸収面について陽極酸化浴の酸濃度を一定にした場合の陽極酸化条件とコバルト及びマンガンの単体およびこれらの酸化物層の色調と密着性を第1表に示した。

実施例 2

実施例1において用いた電解液としての無機酸を有機酸に代え他の手順はすべて実施例1と同様にして得た吸収体の結果は第2表の通りである。なお直流陽極酸化による比較例も示した。

第 2 表

電 解 液	電 解 条 件				コバルト及びマンガンの単体とそれらの酸化物よりなる沈着層(吸収体)の性状	
	電 流	浴 温 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時 間 (分)	色 調	密着性
10% 硫酸	交 流 (本発明)	20	8.0	10	黒 色	良 好
		20	4.5	10	"	"
		20	6.0	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	黄褐色	不 良
		20	8.0	10	"	"
		20	8.0	10	"	"
10%スルホ サリチル酸	交 流 (本発明)	20	8.0	10	黒 色	良 好
		20	4.0	10	"	"
		20	6.0	10	"	"
	直 流	20	1.5	20	着色せず	—
		20	4.0	10	"	—
		20	4.0	10	"	—
10%スル フアミン酸+過 硫酸5g/l	交 流 (本発明)	18	8.0	10	黒 色	良 好
		18	4.5	10	"	"
	直 流	18	1.5	20	着色せず	—
10%クエン 酸+過硫酸 10g/l	交 流 (本発明)	20	8.0	10	黒 色	良 好
		20	8.0	10	着色せず	—

参考例 1

実施例1および2において交流陽極酸化を行った(全試料)について、

1) 硫酸ニッケル 100g/l

硫酸マグネシウム 30g/l

ホウ酸 25g/l

2) 硫酸鉛/錫 15g/l

クエン酸 10g/l

硫酸 5g/l

の夫々の着色液にて20～30℃で交流電圧8～12.5ボルト/10分の交流電解着色を行ったが黒色膜は得られなかった。

参考例 2

実施例1および2における交流陽極酸化に代えて15%の硫酸水溶液で25～50℃直流電圧1.5A/dm²で5～10分の条件で直流陽極酸化を行ったのち参考例1の交流電解着色を施したところ黒色は得られたが、殆んど選択吸収面とはなり得なかった。

実施例 3

99.99%高純度アルミニウム板、1/00純アルミニウム板、3003アルミニウム合金板を用い実施例1と同様の清浄化処理を行ったのち20℃の1.5%硫酸水溶液中で1A/dm²の交流電流密度で10分間の陽極酸化処理を行い淡黄色の陽極酸化皮膜を得た。

次いで硫酸でpHを1.6に調整した硝酸コバルト2.5g/l、過マンガン酸カリウム20g/lの着色浴にて75℃/10分間の浸漬処理を行い、コバルトおよびマンガンの単体及びそれらの酸化物を陽極酸化皮膜表層に形成せしめた。かくして得られたこれらの選択吸収面について分光反射率を常温にて測定したところ夫々第3図に示す分光反射率曲線を得た。

図中の曲線Ⅰは99.99%高純度アルミニウム板、Ⅱは1/00純アルミニウム板であり、Ⅲは3003アルミニウム合金を素材とせるものである。

この図から明かなようにいずれも明瞭なる選択吸収性を示した。

特開昭52-34434(5)
なお本実施例においては反射スペクトルを常温にて測定したが約500°Kで測定せるものに比べ可視領域では不変であるのに対し、赤外領域では反射率が1~数%低下する傾向は認められるが、その影響は非常に小さいので常温でのスペクトルで代用は可能である。

実施例4~13

99.99%の高純度アルミニウム板を実施例1と同様に表面清浄後1.0%シュウ酸浴中20℃で4A/dm²の交流電流で30分間の陽極酸化処理を行った。

次いで種々の金属塩と過マンガン酸カリウム或いは過マンガン酸ナトリウムを含む酸性水溶液中にて浸漬処理し、それらの金属およびマンガンの単体とそれらの酸化物を陽極酸化皮膜上に形成させた。

得られた試料についての常温での分光反射率はすべて同じような選択吸収性を示した。

本実施例における着色浴の組成、処理条件および波長0.5、2.5μmでの分光反射率結果は第

3表に示した。

第 3 表

実施例番号	着色処理条件 各組成とpH値	温度(℃)	浸漬時間(分)	分光反射率(%)	
				0.50μm	2.5μm
4	硝酸コバルト 10g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	80	10	5.5	75.5
5	硝酸クロム 80g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 2.0	75	10	5.0	78.0
6	硝酸マンガン 85g/l 過マンガン酸ナトリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	80	10	5.0	81.0
7	塩化第1鉄 80g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	75	10	5.8	76.5
8	塩化第2鉄 80g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	80	10	5.5	80.5
9	硝酸コバルト 25g/l 過マンガン酸ナトリウム 5g/l 硫酸にて pH 1.5	80	10	5.0	80.0

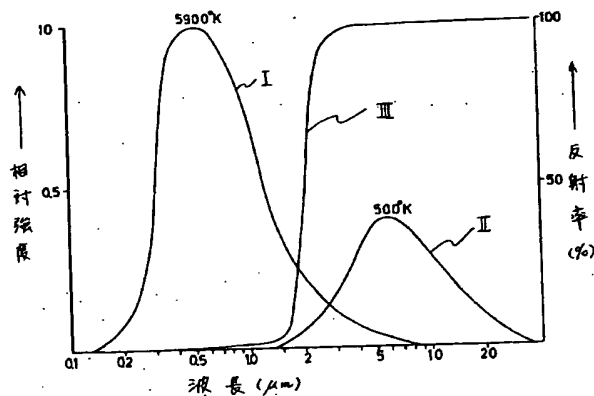
10	硝酸ニッケル 80g/l 過マンガン酸カリウム 15g/l 硫酸にて pH 1.5	75	10	4.8	81.0
11	硝酸第2銅 12.5g/l 硝酸コバルト 12.5g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	80	10	5.9	85.5
12	モリブデン酸アンモニウム 80g/l 過マンガン酸カリウム 10g/l 硫酸にて pH 1.5	75	10	4.8	88.5
13	酢酸鉛 10g/l 過マンガン酸ナトリウム 10g/l 酢酸にて pH 1.5	75	10	5.5	84.5

4. 図面の簡単な説明

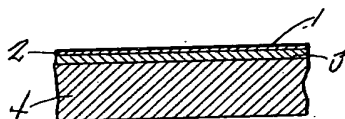
第1図は黒体放射エネルギーのスペクトル曲線図、第2図は本発明の集熱板の拡大断面図、第3図は本発明の集熱板の分光反射率を表わす曲線図である。

1…ベーマイト層、2…吸収層、3…酸化皮膜層、4…アルミニウム板

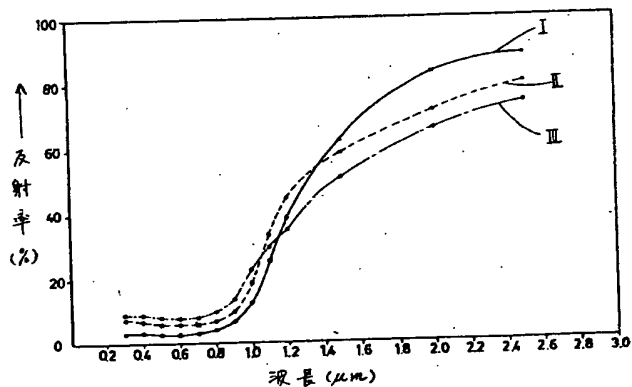
第1図



第2図



第3図



7. 前記以外の発明者

発明者

住所 トンガヤンチライグダイ
大阪府富田林市寺池台4丁目1番
氏名 ササキ ミツ オ
佐々木 光 夫

住所 アシヤシカガヤマチヨウ
兵庫県芦屋市東山町112番地18
氏名 イワ オ オサム
岩 尾 修

住所 ダイウシヨクテン
大阪府大東市御供田4丁目4番38号
氏名 カワ イ マサ ヒコ
川 井 正 彦

住所 ヤオシオオザミヤコソカ
大阪府八尾市大字都築280番地3号
氏名 クボ タ 正
堀 田 正

住所 キタカシラギンオオシチヨウホンマチ
奈良県北葛城郡王寺町本町5丁目11番38号
氏名 タニ クチ ヨウ キチ
谷 口 洋 吉

住所 カシワランタイヘイジ
大阪府柏原市太平寺1丁目10番43号
氏名 フク チ ノボル
福 地 登

住所 ナラシナミナガイチヨウ
奈良県奈良市南水井町411番地12
氏名 キムラ トオル
木 村 亨

手続補正書

昭和50年11月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第110600号

2. 発明の名称

太陽熱集熱板およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1

名称 トウヨウ 東洋アルミニウム株式会社

4. 代理人

〒542 大阪府大阪市南区日本橋筋1丁目31番地

(3446) 弁理士 鎌田 嘉之

電話 06 (3446) 0020・0021 (代弁)
0020・0021 (代弁)

5.

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容別紙の通り

補 正 の 内 容

1. 明細書第2頁第8行「無機酸を」を「無機酸或いは有機酸を」と補正します。
2. 同第8頁第4行「クロモ」を「クロム」と補正します。
3. 同第8頁第20行～第9頁第1行「これは陽極酸化皮膜に存在する無数の微細孔が」を「これは陽極酸化皮膜には無数の微細孔が存在するが」と補正します。
4. 同第13頁第2表中電解液/0.5モル濃度の電流の項「交通」を「交流」と補正します。
5. 同第13頁第2表中電解液/0.5モルホサリチン酸の電流の項「交通」を「交流」と補正します。

